Beiträge zur Kenntnis der Niobverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Wilhelm Klös
aus Friedberg

MARBURG 1929
Buchdruckerei von Joh. Hamel

Als Dissertation angenommen am 6. März 1929.

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Strecker.

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 1929.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555610_0030

Theoretischer Teil.

Roy D. Hall und E. F. Smith[1]) erhielten durch Ueberleiten eines schnellen, trocknen Salzsäurestromes über erhitzte Niobsäure, welche vorher durch Glühen von ihrem Wassergehalt befreit wurde, ein weißes Pulver, das bei der Reduktion keine Anzeichen von Farbenwechsel zeigte. Der an den Wänden des Glasgefäßes hängende Niederschlag war in Oxalsäure unlöslich und nur sehr schwer löslich in konzentrierter Schwefelsäure, selbst wenn diese längere Zeit zum Sieden erhitzt wurde. Sie gaben dieser Verbindung die Formel $Nb_2O_5 xHCl$.

In ähnlicher Weise haben Smith und Maas[2]) durch Erhitzen von Nioboxyd in einem Strom von Salzsäuregas eine Verbindung erhalten, der sie die Formel $Nb_2O_4 \cdot HCl \cdot 3H_2O$ zuschrieben, die aber von Larsson[3]) in Zweifel gezogen wird. Um den Verlauf der Reaktion zwischen Niobpentoxyd und Salzsäure klarzustellen und um das chemische Verhalten des dabei entstehenden Produktes genauer zu studieren, wurde zunächst mit der gleichen Versuchsanordnung, wie sie von Hall und Smith verwendet worden war, Chlorwasserstoff bei Rotglut über Niobpentoxyd geleitet. Dabei zeigte sich erstens, daß bei einem raschen Salzsäurestrom beträchtliche Anteile des fertigen Produktes von der überschüssigen Salzsäure in den Abzug geführt wurden und so verloren gingen. Ferner aber wurde auch unver-

---

[1]) J. Am. Chem. Soc. 27 (1905) 1389.
[2]) Zeitschr. anorgan. Chem. 7. 96.
[3]) ebd. 12. 193.

änderte Niobsäure von dem Chlorwasserstoffgas mitgerissen und mengte sich dem absublimierenden Reaktionsprodukt bei, so daß dieses stark durch Niobsäure verunreinigt war und wechselnde Analysenwerte lieferte. Suchte man diesen Uebelstand durch Abdrosseln des Salzsäurestromes zu vermeiden, so entstanden weiße Produkte, die sich so fest an das Glas ansetzen, daß sie aus dem Verbrennungsrohr nicht zu entfernen sind. Alle diese Nachteile ließen sich dadurch vermeiden, daß man an das Ende des Verbrennungsrohres, in dem sich die Reaktion vollzog, mittels eines Gummistopfens einen Glassintertiegel anschloß. Es wurde dadurch das fertige Umsetzungsprodukt sicher zurückgehalten, der Gasstrom wurde so weit verlangsamt, daß keine Niobsäure in das Reaktionsprodukt mitgerissen wurde. Andererseits aber war stets so viel Salzsäure vorhanden, daß die Bildung des am Glas festhaftenden Produktes unterblieb. Es entstand auf diese Weise ein Präparat, das eine nach seiner Bildungsweise nicht zu erwartende Indifferenz zeigt. Gegen Wasser ist es beständig, ebenso wird es durch Alkalilauge nicht verändert. Ammoniaklösung wirkt nicht darauf ein, ja selbst in flüssigem Ammoniak bleibt es völlig unverändert. Nur konz. Schwefelsäure löst es in der Hitze unter Zersetzung auf und macht Salzsäure daraus frei, wodurch die Möglichkeit gegeben war, Analysen des Produktes auszuführen, bei denen Niob und Salzsäure in einer Substanz bestimmt werden konnten, und die Werte lieferten, aus denen sich eine Zusammensetzung nach der Formel $H_2 Nb_2 O_5 Cl_2$ berechnet. Eine Deutung dieser empirischen Formel ist noch nicht möglich. Für eine einfache Additionsverbindung, wie sie Hall und Smith und Smith und Maas für das von ihnen dargestellte Präparat angenommen haben, spricht das Verhalten des Produktes nicht, da man bei einer solchen eine leichtere Abspaltbarkeit des angelagerten Chlorwasserstoffs erwarten sollte. Auch die Annahme, daß die Verbindung ein Analogon zu der von Debray[1]) dargestellten

[1]) C. r. 46. 1098.

Molybdänverbindung sei, ist nicht gerechtfertigt. Denn diese Verbindung, die zuerst als $MoO_3 . 2HCl$ und $Mo(OH)_2Cl_2$ formuliert wurde, und für die Werner[1]) später die Formel $(Mo\overset{Cl_2}{O_2})H_2$ in Betracht zog, ist wesentlich reaktionsfähiger und löst sich schon leicht im Wasser.

Bemerkenswert war es ferner, daß es niemals gelang, die Niobsäure restlos mit Salzsäure zu verflüchtigen. Selbst bei Verwendung reinster Präparate, die aus Niobpentachlorid gewonnen waren, blieb auch nach stundenlangem Erhitzen ein kleiner Rückstand, der stets als Niobsäure identifiziert wurde. Ja sogar, wenn das durch Sublimation im Salzsäurestrom gewonnene flüchtige Produkt abermals im Strom von Chlorwasserstoffgas sublimiert wurde, zeigte sich ein Rückstand, der aus Niobsäure bestand, so daß man geradezu zu der Annahme gedrängt wird, daß zwischen der Niobsäure und dem Salzsäurederivat ein Gleichgewicht besteht, das zwar sehr stark nach der Seite des Reaktionsproduktes verschoben ist, aber immerhin die Existenz unveränderter Niobsäure noch zuläßt.

Eine analoge Verbindung zwischen Niobsäure und Bromwasserstoff darzustellen, war nicht möglich. Bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur wirkt der Bromwasserstoff auf Niobsäure nicht ein. Wird aber die Temperatur so gesteigert, wie es erforderlich wäre, um eine Reaktion zu erreichen, so dissoziiert der Bromwasserstoff, und es wirkt nun das entstehende Brom auf die Niobsäure ein, wodurch Niobpentabromid und Nioboxybromid entstehen, die mit freiem Brom verunreinigt sind.

Um die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Niobpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur unter Druck zu untersuchen, wurde trockne Chlorwasserstoffsäure unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit Hilfe von flüssiger Luft über ausgeglühtem Niobpentoxyd kondensiert und in einer zugeschmolzenen Bombe stehen gelassen. Brachte man nach

[1]) Ztschr. anorgan. Chem. 9, 382.

einigen Tagen das Pulver, das äußerlich keine Veränderung zeigte, nach dem Abdunsten des Chlorwasserstoffs im Trockenschrank bei 110° noch für einige Tage im Vakuumexsikkator über festes Kaliumhydroxyd, so gab es zwar Salzsäure ab, zeigte aber schließlich noch einen Gehalt von 5% Chlorwasserstoff. Eine rationelle Formel für eine Verbindung ließ sich aus diesem Wert und den dazu gehörigen Werten für den Niobgehalt nicht ausrechnen. Es scheint also, daß es sich bei diesem Gehalt an Salzsäure um adsorbierte aber zäh anhaftende Chlorwasserstoffsäure handelt.

Für diese Annahme spricht auch die Erfahrung, die man bei einem analogen Versuch mit Bromwasserstoff machte. Denn es zeigte sich, daß ein Niobsäurepräparat, das man mehrere Tage unter flüssigem Bromwasserstoff sich selbst überlassen hatte, nach dem Behandeln mit Wasser und dem Trocknen über Kaliumhydroxyd noch 4% Bromwasserstoff enthielt. Dieser Bromwasserstoffgehalt steht gerade so wie der Salzsäuregehalt in keinem rationellen Verhältnis zu dem Niobgehalt und dürfte daher ebenso wie dieser durch Adsorption bedingt sein. Es folgt daraus, daß in der Kälte verflüssigte Salzsäure und Bromwasserstoff keine Reaktion mit dem Niobpentoxyd eingehen, und daß lediglich eine Adsorption eintritt. Bei hoher Temperatur erfolgt beim Chlorwasserstoff, der keine Dissoziation erleidet, die Bildung einer recht beständigen Verbindung, für die nunmehr durch mehrere Analysen die empirische Formel $H_2Nb_2O_5Cl_2$ sichergestellt ist.

Gelegentlich der Bestimmung des Niobgehaltes in diesen Verbindungen ergab sich, daß mit der bisher meist benutzten Methode der Fällung der Niobsäure mit Ammoniak nach dem Aufschluß mit Kaliumbisulfat oder Aetzkali verschiedene Nachteile verknüpft waren. Einerseits fielen die Werte häufig zu hoch aus, da bei der Fällung, wie auch von anderer Seite beobachtet wurde, Sulfat eingeschlossen wird, andererseits aber zeigte der Niederschlag sehr stark die Neigung kolloidale Lösungen zu bilden und durchs Filter

zu gehen, so daß man gezwungen ist, mit $^1/_2$ prozentiger Ammoniaklösung auszuwaschen. Es wurde daher versucht, die Fällung der Niobsäure statt mit Ammoniak mit Natriumacetat vorzunehmen. Eine Verbesserung der Fällung wurde dadurch jedoch nicht erreicht. Es fielen im Gegenteil die Niobwerte teilweise viel zu hoch aus und die Niederschläge zeigten einen beträchtlichen Gehalt an Natrium, das wohl in Form des Salzes $Na_4Nb_2O_7$ darin enthalten sein dürfte.

Da somit die Gegenwart von Natriumsalz bei der Fällung vermieden werden mußte, versuchte man die Niobsäure mit Ammonacetat abzuscheiden, indem man eine Kaliumbisulfatschmelze der Niobsäure nach ihrem Auflösen in Wasser mit Ammoniumacetatlösung einige Male aufkochte. Das Niob wird vollständig als Niobsäure ausgefällt und der Niederschlag setzt sich nach einigem Stehen in dicker, voluminöser Schicht auf den Boden des Gefäßes ab, läßt sich gut filtrieren und wird nach längerem Glühen vor dem Gebläse als rein weißes Niobpentoxyd erhalten. Es war hier nicht wie bei dem gewöhnlichen Bisulfataufschluß erforderlich, den Niederschlag vor dem Wägen mit Ammoncarbonat vermengt zu glühen, um die in der Niobsäure sonst bei Bisulfataufschlüssen eingeschlossene Schwefelsäure zu verjagen.

Zu demselben Ergebnis führte eine Fällung mit Ammonformiat. Der Niederschlag erscheint weniger flockig, und das nach dem Glühen erhaltene Niobpentoxyd ist körniger wie das bei der Fällung mit Ammonacetat erhaltene Oxyd.

An Stelle des sauren Kaliumsulfats kann auch Kaliumhydroxyd zum Aufschließen der Niobsäure Verwendung finden. Aus der Lösung einer solchen Schmelze in Wasser wird das Niob mit Ammoniumformiat, das hier dem Ammonacetat vorzuziehen ist, quantitativ niedergeschlagen. Die mit Ammonacetat oder Ammonformiat gefällten Niederschläge sind weniger voluminös und filtrieren besser als die Fällung mit Ammoniak. Allerdings besteht auch bei ihnen die Gefahr, daß sie kolloidal werden, wenn sie nicht

mit ammonacetat- oder ammonformiathaltigem Wasser ausgewaschen werden. Bei den Analysen des Anlagerungsproduktes aus Salzsäure und Niobsäure wurde daher stets in der Weise gearbeitet, daß man die Substanz zur Niobbestimmung mit Kaliumbisulfat oder Kalilauge aufschloß und dann mit Ammonformiat fällte. Die Bestimmung der Salzsäure erfolgte in der bereits erwähnten Weise durch Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure. Bei Totalanalysen mit einer Substanzprobe konnte entweder die durch die Behandlung mit konz. Schwefelsäure entstehende Lösung nach dem Verdünnen mit Ammonformiat gefällt werden, oder es wurde nach dem Abrauchen der Schwefelsäure der Rückstand der Schmelze mit Kalilauge in Lösung gebracht und dann mit Formiat gefällt.

Da, wie schon früher erwähnt, eine Umsetzung der Anlagerungsprodukte von Niobpentoxyd mit Chlorwasserstoff durch Ammoniak nicht zu erreichen war, so wurde jetzt die Einwirkung des Ammoniaks auf das Pentachlorid des Niobs näher untersucht. Es sollte dabei festgestellt werden, ob und wie weit ein Ersatz des Halogens durch Aminogruppen zu erreichen sei, und ob es möglich sei, entweder direkt oder über Zersetzungsprodukte zu Nitriden zu gelangen, die bereits in der Literatur erwähnt sind, aber von den einzelnen Autoren in sehr verschiedener Weise beschrieben werden.

Für die Darstellung des Niobpentachlorides sind in der Literatur eine ganze Reihe von Methoden angegeben[1]), aber bei ihrer Anwendung zeigte sich, daß das erhaltene Präparat entweder nicht rein war und Niobsäure oder Nioboxychlorid enthielt, oder es ergab sich die Schwierigkeit, das Niobpentachlorid ohne Zersetzung durch die Feuchtigkeit der Luft oder ihren Sauerstoffgehalt umzufüllen. Es bedurfte daher vieler langwieriger Versuche, im Laufe derer fast alle Darstellungsmethoden durchgeprüft wurden, um schließlich zu einem Verfahren zu gelangen, das auch größere Chlorid-

[1]) Literaturzusammenstellung: Gmelins Handbuch der anorgan. Chemie 7. Aufl. Bd. VI, 1 S. 236 ff.

mengen herzustellen gestattete, und bei dem es möglich war, das Chlorid, wenn nötig, sofort in ein geeignetes Lösungsmittel zu überführen. So lieferte zunächst das Verfahren von Roy D. Hall[1]), der Niobpentoxyd zuerst auf 200° in Schwefelchlorürdampf erhitzt und dann die Reaktion durch reines Chlor beendigt, ein Niobpentachlorid, das mit Oxychlorid verunreinigt ist und einer Reinigung durch Destillation bedarf, wodurch die Ausbeute an reinem Chlorid sich beträchtlich verringert. Wird nach dem Vorschlag von P. Bourion[2]) ein mit Schwefelchlorürdampf beladener Chlorstrom bei 300° über Niobpentoxyd geschickt, so bildet sich ebenfalls Oxychlorid neben Pentachlorid. Die Trennung der beiden Produkte sucht er dadurch zu erreichen, daß er sie durch eine Reihe von Glaskugeln, die auf 200° erwärmt sind, durchsublimieren läßt. Dabei soll das schwerer flüchtige Oxychlorid sich zuerst niederschlagen, während das flüchtigere Pentachlorid sich in einer hinter den Kugeln angebrachten Vorlage sammeln soll. Bedauerlicherweise aber lagert sich das Pentachlorid schon in den Kugeln ab, und Oxychlorid wird andererseits bis in die Vorlage mitgeführt. Außerdem aber schlagen sich beträchtliche Mengen Schwefelchlorürdampf, wenn das Rohr nach Vorschrift im Gasstrom erkaltet, nieder und erschweren die Isolierung des Pentachlorids, das sich darin auflöst. Durch Umsteuerung des Chlorstroms durch einen Dreiwegehahn konnte man zwar den Schwefelchlorürdampf während des Erkaltens des Apparates ausschließen, die Reinheit des Pentachlorids aber wurde dadurch nicht erhöht.

Von M. E. Pennington[3]) ist als Chlorierungsmittel das Phosphorpentachlorid verwendet worden. Er vermengte Niobpentoxyd in berechneten Mengen mit Phosphorpentachlorid im Bombenrohr und erhitzte auf 200°. Dann isoliert er das Pentachlorid des Niobs dadurch, daß er durch

[1]) J An. Chem. Soc. 26 (1904) 1242.
[2]) An. Chem. Phys. (8) 20. 565.
[3]) J. Am. Chem. Soc. 18 (1896) 61.

das an beiden Enden abgeschnittene Bombenrohr einen Chlorstrom leitet und das bei der Umsetzung entstandene Phosphoroxychlorid abdestilliert. Die Ausbeute bei diesem Verfahren ist sehr gering, denn die Trennung des Niobpentachlorids von dem Phosphoroxychlorid ist meist unvollständig, und außerdem ist der Zutritt von Luft beim Aufschneiden des Bombenrohres nicht zu vermeiden, was die Zersetzung eines Teils des Niobpentachlorids zur Folge hat.

Auch Tetrachlorkohlenstoff ist zur Chlorierung des Niobpentoxyds unter verschiedenen Bedingungen angewandt worden. F. Ruß[1]) leitet bei 450° Dampf von Tetrachlorkohlenstoff über das Niobpentoxyd, während Ruff[2]) Niobpentoxyd im Bombenrohr mit Tetrachlorkohlenstoff bei 250° umsetzt. Das Verfahren von Ruß hat den Nachteil, daß sich neben dem Pentachlorid leicht Oxychlorid bildet, was wahrscheinlich auf die hohe Temperatur bei der Einwirkung zurückzuführen ist. Ferner ist das Reaktionsprodukt meist in überschüssigem kondensierten Tetrachlorkohlenstoff gelöst, was bei seiner Isolierung hinderlich ist. Das Verfahren von Ruff erlaubt immer nur die Verarbeitung relativ kleiner Mengen von Niobpentoxyd und liefert daher auch nur geringe Mengen von Pentachlorid, die sich bei der Destillation, welche zur Beseitigung niederer Chloride erforderlich ist, noch verringern. Außerdem ist die Ueberführung des Niobpentachlorids aus der Bombe in das zur weiteren Umsetzung bestimmte Gefäß nicht ohne Verluste durch Zersetzung zu bewerkstelligen.

Eigene Versuche, die Chlorierung des Pentoxydes des Niobs mit Phosgen durchzuführen, lieferten zwar ein reines Präparat, jedoch nur in schlechter Ausbeute, so daß man schließlich auf das bereits von Ott[3]) benutzte Verfahren zurückgriff, das auf dem gleichzeitigen Einwirken von Kohle

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 31 (1902) 78.
[2]) ebenda 156 S. 213 ff.
[3]) Ott, München. Hochschule Dissertation 1911 S. 9 ff.

und Chlor auf das Niobpentoxyd begründet ist. Nach einigen Abänderungen in der Versuchsanordnung konnten ohne große Schwierigkeiten auch beträchtlichere Mengen Niobpentachlorid hergestellt werden, und es war auch möglich, das Präparat ohne Verlust in Lösungsmittel überzuführen, in denen es wiederum zur Umsetzung gebracht werden konnte.

Wird Niobpentachlorid in flüssiges Ammoniak, das man in einem Bombenrohr kondensiert hat, eingetragen und dann in zugeschmolzenem Rohr sich selbst überlassen, so nehmen die gelben Kristalle des Niobpentachlorids zunächst eine giftgrüne Färbung an. Nach einiger Zeit entsteht eine dunkelgelbe und nach längerem Stehen eine dunkelbräunliche Flüssigkeit. Aus dieser scheiden sich kleine dunkelbraune Kriställchen aus, die sich in einem Ueberschuß von Ammoniak lösen. Hat man wenig Ammoniak kondensiert und einen Ueberschuß Niobpentachlorid zugegeben, so scheiden sich daneben auch weiße Kristalle von Ammoniumchlorid aus. Kühlt man die braune Flüssigkeit mit Aetherkohlensäuregemisch ab, so erstarrt sie zu einem dunkelbraunen, mit einem weißen Salz durchsetzten Kristallbrei. Oeffnet man die Röhre nach einigen Tagen und läßt das flüssige Ammoniak verdampfen, so tritt in dem Augenblick, in dem alles verdampft ist und Luft zuströmt, eine sichtbare Zersetzung des dunkelbraunen Salzes unter Weißfärbung ein. Es bildet sich Niobsäure, Ammoniumchlorid und freies Ammoniak.

Aus dieser Folge von Erscheinungen darf man vielleicht schließen, daß das Ammoniak zuerst unter Bildung der grünen Verbindung addiert wird, daß dann, wie dies in vielen anderen Fällen beobachtet worden ist, eine Substitution vom Chlor durch Aminogruppen erfolgt, wodurch die Bildung des braungefärbten Produktes bedingt ist, und gleichzeitig Chlorammonium entstehen kann. Bei der Einwirkung von Luft erfolgt dann der Zerfall der Aminoverbindung, und es entstehen die erwähnten Zersetzungsprodukte. Verhindert man diese Zersetzung durch Absaugen des Ammoniaks im Vakuum, so entsteht eine dunkelbraune, von weißen Kristallen

durchsetzte Substanz. Durch gelindes Erwärmen lassen sich die weißen Kristalle von dem dunkelbraunen Produkt wegsublimieren und als Ammoniumchlorid leicht identifizieren. Eine vollkommene Trennung des Salmiaks von dem braunen Körper ist auf diese Weise nicht möglich, da bei etwas höherer Temperatur das braune Pulver, welches an den Wänden der Bombenrohre haftet, unter Bildung eines schwarzen Körpers sich zersetzt. Durch verschiedene Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, absolutem Alkohol u. a. ließ sich der braune Körper und das Ammoniumchlorid ebenfalls nicht trennen, da diese beiden Substanzen die gleiche Löslichkeit zeigen. Der nach dem Erhitzen z. T. in dunklen Blättchen erhaltene schwarze Körper ist höchst wahrscheinlich ein Gemisch von Niobpentoxyd mit einem Niobnitrid. Chlor ließ sich darin nicht mehr nachweisen. Im Wasser bleibt das Produkt unverändert. Es löst sich glatt in heißer konzentrierter Schwefelsäure, welche Eigenschaft dazu benutzt wurde, den Niobgehalt quantitativ zu bestimmen. Von starker Natronlauge wird es nicht angegriffen. Bringt man das schwarze Pulver in ein Verbrennungsrohr und glüht, nachdem die Luft durch Kohlendioxyd vertrieben ist, dann bleibt es unverändert. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter starkem Aufglühen zu Niobpentoxyd. Es darf deshalb bei seiner Darstellung nicht zu hoch erhitzt werden, da es sonst leicht völlig in das Pentoxyd übergeht. Der Analyse nach ist das Produkt ein Gemisch von Niobnitrid und Niobpentoxyd.

Da die Umsetzung von Niobpentachlorid mit Ammoniak keine gut charakterisierten Produkte lieferte, so wurde jetzt versucht, substituierte Niobchloride mit Ammoniak und dessen Substitutionsprodukten zusammenzubringen. Von H. Funk und K. Niederländer[1]) waren Verbindungen erhalten worden, in denen an Stelle von Chloratomen 4 Oxyphenylgruppen oder 3 Oxynaphtylgruppen oder 2 Oxyanthranylgruppen getreten sind, so daß man sie als Chlorniobsäure-

[1]) Ber. 61 (1928) Bd. 2 S. 249.

ester betrachten kann. Beim Zusammenbringen dieser Verbindungen mit trocknem, freiem Ammoniak war es nicht möglich, die noch in den Verbindungen enthaltenen Chloratome zu ersetzen, vielmehr blieben sie nach dem Abdunsten des Ammoniaks unverändert zurück.

Ein ähnliches Verhalten zeigte sich, als man nunmehr das Niobpentachlorid selbst mit Substitutionsprodukten des Ammoniaks zusammenbrachte und aliphatische Amine darauf einwirken ließ. Die tertiären aliphatischen Amine ließen in alkoholischer oder ätherischer wasserfreier Lösung bei Zugabe des Pentachlorids keine Reaktion erkennen. Bei den sekundären und primären Aminen trat sofort eine Umsetzung mit Niobpentachlorid ein. Jedoch war es nur in einem Falle möglich, die Niobverbindung von dem gleichzeitig entstehenden salzsauren Amin zu trennen. Das salzsaure Diamylamin nämlich ist in Aether löslich, während die aus Niobpentachlorid und sekundärem Amylamin entstehende Verbindung sich nicht in Aether auflösen läßt. Wenn man daher in ätherischer Lösung Niobpentachlorid und Diamylamin zusammenbrachte, so schied sich das Reaktionsprodukt in festem Zustand aus und konnte leicht isoliert werden. Die Analyse dieser Verbindung ergab, daß 4 Chloratome durch Diamylamin substituiert worden waren. Das fünfte Chlor reagierte nicht mit Amin und war auch nach tagelangem Stehen in kondensiertem, wasserfreiem Ammoniak nicht zu ersetzen. Bei den anderen Aminen, Diamyl-, Propyl-, Aethyl- und Methylamin, war auch durch fraktionierte Kristallisation keine Trennung des salzsauren Salzes und des Niobaminkörpers zu erreichen. Die mikroskopische Untersuchung ergab nach mehrmaligem Fällen mit trockenem Aether aus absolutem Alkohol, daß hier ein Gemisch zweier Salze vorlag, von dem sich das eine als doppelbrechend erwies.

Die aromatischen Amine, Anilin, Diphenylamin und Pyridin zeigten in Schwefelkohlenstoff oder in einer Lösung von absolutem Alkohol keine Einwirkung auf das Penta-

chlorid des Niobs. β-Naphtylamin reagierte mit dem Niobpentahalogenid unter Bildung eines hellbraunen Körpers, der aber nicht analysiert werden konnte, da er sehr unbeständig war und sich unter rotvioletter Färbung und gleichzeitiger Bildung von Niobpentoxyd zersetzte.

Die von Renz[1]) dargestellte Verbindung aus Piperidin und Niobpentachlorid, die als Additionsprodukt aufgefaßt und als $NbCl_5, 6C_5H_{11}N$ formuliert wird, wurde schließlich ebenfalls mit flüssigem Ammoniak behandelt. Die Reaktion scheint sich hierbei derart abzuspielen, daß das Piperidin abgespalten wird, und daß das Ammoniak mit dem freigewordenen Niobpentachlorid in Verbindung tritt. Es bildete sich nämlich ein unbeständiges Produkt, das beim Erwärmen im Vakuum die gleiche schwarze Verbindung lieferte, die auch aus Niobpentachlorid und Ammoniak über das gleiche Zwischenprodukt erhalten worden war, und die als das Nitrid Nb_3N_5 anzusprechen ist, das stets einen Gehalt an Niobpentoxyd aufweist.

Zusammenfassung.

1. Die von Hall und Smith erhaltene Verbindung aus Niobpentoxyd und Chlorwasserstoff wurde erneut dargestellt. Durch eine Totalanalyse wird ihre Zusammensetzung sichergestellt, und es kann für sie die empirische Formel $Nb_2O_5Cl_2H_2$ aufgestellt werden. Eine analoge Bromwasserstoffverbindung läßt sich nicht erhalten. Bei tiefer Temperatur entstehen mit verflüssigtem Halogenwasserstoff keine Verbindungen, höchstens wird Halogenwasserstoff adsorbiert.

2. Die analytischen Bestimmungsmethoden für Niob wurden nachgeprüft und durch die Bestimmungsmethoden mit Ammonacetat und Ammonformiat verbessert.

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 36 (1903) 103.

3. Die Darstellungsweisen für Niobpentachlorid wurden durch Abänderungen der Apparatur verbessert. Eine neue Chlorierungsmethode mit Phosgen liefert zwar reines Niobpentachlorid, gibt aber keine guten Ausbeuten.

4. Die Reaktion zwischen Niobpentachlorid und Ammoniak führt letzten Endes zu einem Nitrid, dem die Formel Nb_3N_5 zukommen dürfte. Das Nitrid konnte nur im Gemisch mit Niobpentoxyd erhalten werden. Eine Isolierung der Aminoverbindung des Niobs, die wahrscheinlich als Zwischenprodukt entsteht, war infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht möglich.

5. Die Umsetzungsprodukte des Niobpentachlorids mit verschiedenen Phenolen sind gegen flüssiges Ammoniak beständig. Es tritt weder Ersatz der noch in der Verbindung enthaltenen Chloratome ein, noch wird das Phenol abgespalten.

6. Von den Substitutionsprodukten des Ammoniaks reagierten primäre und tertiäre aliphatische Amine entweder gar nicht mit dem Niobpentachlorid, oder es war nicht möglich, die Reaktionsprodukte von den beigemengten salzsauren Salzen zu trennen. Nur beim Diamylamin gelang die Isolierung einer Verbindung von der Formel

$$Nb\ (C_{10}H_{22}N)_4Cl.$$

Aromatische Amine lieferten keine isolierbaren Additionsprodukte. Das Tetra-diamylamin-niobchlorid reagiert ebenso wie die Phenolsubstitutionsprodukte nicht mehr mit Ammoniak.

7. Das Niobchlorid-hexapiperidin wird durch Ammoniak in seine Komponenten gespalten, worauf das freiwerdende Niobpentachlorid mit Ammoniak unter Nitridbildung reagiert.

Praktischer Teil.

Einwirkung von Salzsäure auf Niobpentachlorid.

0,2 g ausgeglühte Niobsäure werden in einem Schiffchen in ein Verbrennungsrohr gebracht, nachdem man durch Erwärmen im elektrischen Ofen die Feuchtigkeit aus dem Rohr entfernt hat. Das Rohr ist an einem Ende mit einem Salzsäureentwicklungsapparat verbunden, während an dem anderen Ende eine Ableitung für die Salzsäuredämpfe in den Abzug führt. Hat man die Substanz im Verbrennungsrohr auf hohe Temperatur gebracht, dann wird ein schneller Salzsäurestrom über das Niobpentoxyd geleitet. Es sublimiert ein weißes Produkt, das sich zum Teil am Ende des Rohres fest an den Wänden niederschlägt und, wie die Analysen ergaben, stark durch Niobpentoxyd verunreinigt ist. Erhebliche Mengen jedoch werden durch den raschen Gasstrom in den Abzug geführt. Diese Uebelstände kann man dadurch beseitigen, daß an das Verbrennungsrohr durch einen Gummistopfen ein Glassintertiegel angeschlossen wird, der die Geschwindigkeit des Gasstromes mäßigt und bewirkt, daß das Rohr ständig mit Chlorwasserstoffgas gefüllt bleibt. Das Umsetzungsprodukt setzt sich dann in dem kalten Ende des Rohres, das aus dem Ofen herausragt, in reiner Form an der Rohrwand ab. Es war nicht möglich, die eingewogene Niobsäure im Chlorwasserstoffstrom vollständig zu verflüchtigen und sie in das Salzsäureadditionsprodukt überzuführen. Umgekehrt erfolgte beim Umsublimieren des reinen Additionsproduktes eine Zersetzung, die vielleicht durch einen geringen Luftgehalt des aus dem Kippschen Apparat ent-

wickelten Chlorwasserstoffgases hervorgerufen wird. Bringt man nämlich 0,1 g des Reaktionsproduktes in ein Schiffchen und verflüchtigt es abermals im elektrischen Ofen in einem Strom von Chlorwasserstoff, so bleiben 1 bis 2% des Körpers als Niobpentoxyd zurück. Das weiße Reaktionsprodukt zeigt sich gegen Wasser beständig, und es lassen sich lediglich nur geringe Mengen Salzsäure damit auswaschen.

0,1038 g Sbst.: 0,0083 g AgCl = 0,0021 g HCl
0,0390 g Sbst.: 0,0043 g AgCl = 0,0011 g HCl

Durch Natronlauge oder Ammoniak wird es nicht angegriffen, selbst in kondensiertem Ammoniak bleibt es unverändert. Erhitzt man das Additionsprodukt in konz. Schwefelsäure, so geht es unter Abspaltung von Salzsäure in Lösung.

Versuche zur quantitativen Bestimmung des Niobs.

a) Mit Natriumacetat.

Etwa 0,1 g der käuflichen Niobsäure wurden im Platintiegel mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und die im Wasser gelöste Sulfatschmelze nach Zugabe einer Natriumacetatlösung mehrmals aufgekocht. Es fiel ein dicker weißer Niederschlag aus, der nach einer halben Stunde sich auf dem Boden des Gefäßes abgesetzt hatte. Sodann wurde filtriert und nach mehrmaligem Auswaschen des Niederschlags mit ammoncarbonathaltigem Wasser im Platintiegel vor dem Gebläse ausgeglüht. Die gefundenen Analysenwerte waren folgende:

Einwage an Nb_2O_5	gefunden Nb_2O_5
1) 0,0777 g	0,1140 g
2) 0,0516 g	0,0659 g
3) 0,0529 g	0,0748 g
4) 0,1008 g	0,0912 g

Es zeigte sich, daß auch bei wechselnder Konzentration des Natriumacetats[1]) eine einwandfreie Bestimmung des

[1]) Es wurden hierzu doppeltnormale und normale Lösungen verwandt.

Niobs nicht zu erreichen war. In dem schmutziggrauen Niederschlag konnte Natrium nachgewiesen werden, und man muß annehmen, daß die Niobsäure beim Ausfallen Natriumacetat mit niederreißt.

b) Mit Ammoniumacetat.

Man schmilzt 0,1 g Niobsäure mit Kaliumbisulfat und löst die Schmelze in einem Becherglas in Wasser. Zur siedenden Lösung wird tropfenweise Ammonacetatlösung zugegeben. Nach dem Absitzen des Niederschlages prüft man durch weitere Zugabe einer Lösung von Ammonacetat auf die Vollständigkeit der Fällung. Zeigt es sich, daß ein neuer Niederschlag ausfällt, so muß nach Zugabe einer weiteren Menge von essigsaurem Ammonium noch einmal aufgekocht werden, damit der Niederschlag sich zusammenballt. Hat die Lösung etwa eine halbe Stunde gestanden, dann wird der größte Teil der Flüssigkeit dekantiert. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird mit Ammonacetatlösung mehrmals ausgewaschen. Sodann verascht man das Filter nach dem Trocknen im Trockenschrank bei 110° getrennt von dem Niederschlag. Dann glüht man nach Zugabe des Niederschlages im elektrischen Ofen zwei bis drei Stunden. Ein Verglühen des Niobpentoxydes mit Ammoncarbonat vor dem Wägen war nicht erforderlich. Die Analysen ergaben:

Einwage an Nb_2O_5	gefunden an Nb_2O_5
1) 0,0579 g	0,0582 g
2) 0,0542 g	0,0543 g
3) 0,0464 g	0,0461 g
4) 0,1078 g	0,1073 g
5) 0,1216 g	0,1214 g

Die Methode ist also zur quantitativen Bestimmung brauchbar.

c) Mit Ammonformiat.

Ungefähr 0,1 g Niobsäure werden im Platintiegel mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und in einem Becherglas in Wasser gelöst. Die Lösung versetzt man mit einer 30 prozentigen Lösung von ameisensaurem Ammonium und er-

hitzt etwa eine Viertelstunde zum Sieden. Ist die Fällung beendet, dann wird der weiße Niederschlag, nachdem er sich abgesetzt hat, abfiltriert und so lange mit 3 prozentiger wässriger Ammonformiatlösung ausgewaschen, bis im Filtrat keine Reaktion mehr auf Kalium oder Schwefelsäure eintritt. Nachdem man das Filter für sich verbrannt hat, wird seine Asche mit dem Niederschlag zusammen im Platintiegel zwei bis drei Stunden im elektrischen Ofen geglüht. Es wurden folgende Werte erhalten:

Einwage an Nb_2O_5	gefunden an Nb_2O_5
1) 0,0622 g	0,0621 g
2) 0,0904 g	0,0899 g
3) 0,0559 g	0,0557 g
4) 0,0675 g	0,0675 g
5) 0,1398 g	0,1397 g

Bei dieser Fällungsmethode läßt sich der Niobsäureniederschlag, da er nicht so voluminös ist, viel leichter filtrieren. Man kann auch festes Ammonformiat zur Ausfällung des Niobs anwenden und vermeidet so größere Mengen Flüssigkeit. Auch bei dieser Methode bedarf es keines Ausglühens des Niederschlages mit festem Ammoncarbonat.

d) Mit Ammonformiat nach der Kalischmelze.

Nach dem Kaliumhydroxydaufschluß von etwa 0,1 g Niobsäure im Platintiegel löst man die Schmelze in Wasser und gibt zur Neutralisation konzentrierte Säure zu. Dann erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und versetzt langsam mit einer wässrigen Ammonformiatlösung. Nachdem die Lösung etwa eine halbe Stunde gestanden hat, filtriert man die ausgefallene Niobsäure ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser, dem man etwa 1% Ammoniumformiat zugegeben hat, aus, bis eine kaliumfreie Flüssigkeit durch das Filter läuft. Auch hier fällt die Niobsäure als eine fast körnige, weiße Substanz aus und kann gut filtriert werden. Filter und Niederschlag werden wie bei dem vorhergehenden Versuch behandelt und das Niobpentoxyd im elektrischen Ofen geglüht. Die Analysen ergaben:

Einwage an Nb_2O_5	gefunden an Nb_2O_5
1) 0,0646 g	0,0645 g
2) 0,0776 g	0,0776 g
3) 0,1399 g	0,1399 g

Bestimmung des Niobs und der Salzsäure in einer Substanzmenge.

In einem Destillierkolben von 100 ccm Inhalt wurde in einem einfach durchbohrten Gummistopfen eine Kapillare eingesetzt, die bis auf den Boden des Gefäßes reicht. An das seitliche Ansatzrohr des Destillierkolbens war ebenfalls mittels eines einfach durchbohrten Stopfens eine Saugflasche angeschlossen. Das Salzsäureadditionsprodukt wurde zu einem feinen Pulver zerrieben, mit Wasser gewaschen und im Trockenschrank auf 110° erhitzt. Abgewogene Mengen der so vorbereiteten Substanz brachte man in den Destillierkolben. Die vorgelegte Saugflasche wurde dann mit Natronlauge gefüllt und mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Durch die in den Kolben führende Kapillare wurde nunmehr mit der Wasserstrahlpumpe konz. Schwefelsäure zu der Substanz eingesaugt. Durch Erwärmen zersetzte man sodann die eingewogene Substanz, während ein langsamer Luftstrom durch den Apparat hindurchging und den freiwerdenden Chlorwasserstoff in die vorgelegte Natronlauge führte. Nachdem alle Salzsäure übergetreten war, was gewöhnlich 40 bis 50 Minuten in Anspruch nahm, rauchte man die Schwefelsäure ab und schloß den Rückstand, da er sich in Wasser nicht löste, mit Kaliumbisulfat auf. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wird das Niob durch Zugabe von Ammoniumacetat nach wiederholtem Aufsieden als Niobsäure niedergeschlagen. Man dekantierte nach dem Absitzen des Niederschlages und wusch ihn, nachdem er auf einem Filter gesammelt war, mehrmals mit ammonacetathaltigem Wasser aus. Der Niederschlag wurde im

Platintiegel vor dem Gebläse zu Niobpentoxyd verglüht. Die Analysen ergaben folgende Werte für das Niob:

	Einwage	Gef. Nb_2O_5	Ber. $H_2Nb_2O_5Cl_2$
1)	0,1472 g	0,1170 g	0,1156 g
2)	0,0834 g	0,0656 g	0,0655 g
3)	0,1190 g	0,0932 g	0,0935 g
4)	0,2140 g	0,1681 g	0,1684 g

Die natronalkalische Lösung, die sich in der vorgelegten Saugflasche befand, wurde in einem Becherglas mit konz. Salpetersäure neutralisiert. Aus der kochenden Lösung schlug man die Salzsäure mit Silbernitrat nieder und bestimmte sie als Silberchlorid. Die Analysen ergaben:

	Einwage	gef. AgCl	betragen HCl	Ber. $H_2Nb_2O_5Cl_2$
1)	0,1472 g	0,1226 g	0,0312 g	0,0316 g
2)	0,0834 g	0,0659 g	0,0167 g	0,0179 g
3)	0,1190 g	0,0994 g	0,0252 g	0,0255 g
4)	0,2140 g	0,1792 g	0,0456 g	0,0460 g

Die natronalkalische Lösung ist vor dem Fällen des Chlors auf evtl. Gehalt an Niob zu untersuchen. Das feste Salz klettert nämlich beim Sieden der Schwefelsäure an den Wänden des Destillierkolbens als wachsartige Masse hoch und wird von den übergehenden Dämpfen in die Vorlage geführt.

berechnet: 78,55 % Nb_2O_5 21,45 % HCl $H_2Nb_2O_5Cl_2$

gefunden: 79,48 % „ 21,19 % „
78,65 % „ 20,11 % „
78,32 % „ 21,25 % „
78,40 % „ 21,26 % „

Einwirkung von gasförmigem Bromwasserstoff auf Niobpentoxyd.

Es wurde hier die gleiche Apparatur angewandt, die man zur Darstellung des Reaktionsproduktes aus Chlorwasserstoff und Niobpentoxyd gebrauchte. Bei mäßiger Temperatur wirkte der Bromwasserstoff, den man aus Naph-

thalin und Brom in sehr konstantem Gasstrom erhielt, auf das Niobpentoxyd nicht ein. Erhöhte man die Temperatur, so schlug sich hinter dem Verbrennungsofen an den Wänden des Glasrohres eine dunkelrötliche Substanz ab. Sie bestand aus Niobpentabromid, sowie Nioboxybromid und war mit Brom durchsetzt.

Einwirkung von Salzsäure auf Niobpentoxyd unter Druck.

Unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit kondensierte man trockene Salzsäure mit flüssiger Luft in einem Bombenrohr über ausgeglühter Niobsäure und ließ nach dem Zuschmelzen der Bombe einige Tage den Chlorwasserstoff auf das Niobpentoxyd einwirken. Nach vorsichtigem Oeffnen der Bombe wurde das Reaktionsprodukt zu feinem Pulver zerrieben und im Trockenschrank auf etwa 110° erhitzt. Sodann ließ man das Präparat zwei bis drei Tage im Vakuum über festem Aetzkali stehen. Die so behandelte Substanz wurde, um den Chlor- und Niobgehalt zu bestimmen, in dem oben beschriebenen Apparat in konz. Schwefelsäure durch Erhitzen gelöst. Das Produkt brauste bei der Zugabe von konz. Schwefelsäure stark auf, was darauf hinwies, daß es sich um noch mechanisch anhaftende Salzsäure handelte. Die übergehende Salzsäure wurde in eine Lösung von reiner Natronlauge geleitet. Nach dem Abrauchen der konz. Schwefelsäure vom Rückstand und nach dem Aufschluß mit Aetzkali wurde die Schmelze in Wasser gelöst und das Niob mit Ammonformiat gefällt. Die Analysen ergaben:

Einwage	gef. Nb_2O_5	Prozentgehalt
1) 0,1316 g	0,1249 g	94,79
2) 0,2044 g	0,1941 g	94,97
3) 0,1992 g	0,1895 g	95,00

Die in der Vorlage enthaltene Salzsäure wurde nach der Neutralisation der Lösung mit konz. Salpetersäure durch Silbernitrat niedergeschlagen, Die gefundenen Werte waren:

Einwage	gef. AgCl	ergeben HCl	Prozent
1) 0,1316 g	0,0267 g	0,0068 g	5,16
2) 0,2044 g	0,0397 g	0,0101 g	4,94
3) 0,1992 g	0,0401 g	0,0102 g	5,12

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Niobpentoxyd unter Druck.

Mit Hilfe von flüssiger Luft wurde über ausgeglühter Niobsäure unter Vermeidung der Luftfeuchtigkeit trockener Bromwasserstoff kondensiert. Die zugeschmolzene Bombe öffnete man, nachdem sie einige Tage sich selbst überlassen worden war, und zerrieb den Inhalt zu feinem Pulver. Nach dem Erhitzen des Pulvers im Trockenschrank auf 110° ließ man es einige Zeit im Vakuumexsikkator über festem Aetzkali stehen. Hierauf wurde das Präparat in siedender konz. Schwefelsäure gelöst und der sich entwickelnde Bromwasserstoff in reine Natronlauge geführt. Die Schwefelsäure wurde abgeraucht und der Rückstand mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen. Aus der mit Wasser versetzten Schmelze fällte man mit Ammoniumacetat das Niob aus. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde mehrmals mit ammonacetathaltigem Wasser ausgewaschen und im elektrischen Ofen zu Niobpentoxyd verglüht. Die Analysen ergaben folgende Werte:

Einwage	Gef. Nb_2O_5	Prozentgehalt
1) 0,1726 g	0,1653 g	95,8
2) 0,1622 g	0,1552 g	95,68
3) 0,1500 g	0,1437 g	95,8

Die natronalkalische Lösung, die in der Saugflasche war, wurde mit konz. Salpetersäure neutralisiert und das Brom als Silberbromid bestimmt. Die Analysen ergaben:

Einwage	Gef. AgBr	Ergeben HBr	Prozent
1) 0,1726 g	0,0164 g	0,0071 g	4,1
2) 0,1622 g	0,0158 g	0,0065 g	4,22
3) 0,1500 g	0,0139 g	0,0060 g	3,98

Darstellung des Niobpentachlorids mit Phosgen.

Fein pulverisierte Niobsäure wurde mit der vier- bis fünffachen Menge Zuckerkohle unter Zugabe von Stärke und etwas Wasser innig gemischt, im Trockenschrank getrocknet und dann etwa zwei Stunden im geschlossenen Platintiegel im elektrischen Ofen geglüht. Das noch warme Reaktionsprodukt füllt man in eine schwer schmelzbare Verbrennungsröhre von 1,20 m Länge und etwa 20 mm lichter Weite derart ein, daß die Hälfte der Röhre etwa frei bleibt. Bei Anwendung geringer Mengen Niobsäure kann man das Ausgangsmaterial in einem Porzellanschiffchen in das Glasrohr einschieben. Das eine Ende der Verbrennungsröhre wurde mit einer Trockenflasche verbunden, von der eine Gasableitungsröhre zum Abzug führte, während an das andere Ende eine Phosgenbombe und ein Kohlensäureentwickler angeschlossen waren. Zu Beginn des Versuches wird zunächst alle Luft aus der Verbrennungsröhre durch einen raschen luftfreien Kohlensäurestrom verdrängt. Gegenwart von Luft führte nämlich die Bildung von Nioboxychlorid herbei. Hierauf wird unter weiterem Durchleiten von Kohlendioxyd das Glasrohr auf einem Verbrennungsofen ausgeglüht zwecks Beseitigung von Feuchtigkeit, da Anwesenheit von Wasser das gebildete Niobpentachlorid in Niobsäure und Chlorwasserstoff zersetzen würde. Nachdem nun Luft und Feuchtigkeit entfernt sind, läßt man im Kohlendioxydstrom erkalten. Sodann ersetzt man das Kohlensäuregas durch Phosgen, das einer Bombe entnommen wurde, nachdem vorher aus der Zuleitung die Luft durch Phosgen verdrängt worden war. Das abwechselnde Zuleiten von Kohlendioxyd und Phosgen wurde durch einen Dreiwegehahn bewerkstelligt, der mit einem Gummistopfen an das vordere Ende des Verbrennungsrohres angeschlossen war. Ist die Kohlensäure vollständig durch Phosgen verdrängt, was nach etwa einer halben Stunde der Fall ist, dann erhöht man langsam die Temperatur unter stetem Durchleiten von Phosgen auf 210°. Bei dieser Temperatur läßt man das Phosgen etwa eine halbe

Stunde auf die Niobsäure einwirken und erhöht dann die Temperatur auf etwa 340°. Der nun übergehende Niobpentachloriddampf verdichtet sich in dem kalten Teil der Röhre zu nadelförmigen, gelblichen Kristallen. Nach Beendigung des Versuches läßt man im Phosgenstrom erkalten und vertreibt dann das Phosgengas wieder durch Kohlendioxyd. Die erhaltenen Niobpentachloridmengen waren, wie die Analysen zeigten, rein, jedoch erhielt man keine großen Ausbeuten. Zur Prüfung der Reinheit des auf diesem Wege dargestellten Niobpentachlorids wurde es nach dem für die Untersuchung des Salzsäureadditionsproduktes ausgearbeiteten Verfahren analysiert.

Ungefähr 0,1 g Niobpentachlorid wurden in einem Destillierkolben mit vorgelegter Saugflasche, die reine Natronlauge enthielt, mit wenig Wasser zersetzt. Mit einer Wasserstrahlpumpe wurde Luft durch die Apparatur gesaugt und langsam etwa 20 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Beim Erhitzen der Lösung führte der Luftstrom die Salzsäure in die natronalkalische Flüssigkeit, während gleichzeitig die Niobsäure in Lösung ging. Nach Verlauf von 20 Minuten war aller Chlorwasserstoff in die Vorlage geführt. Die Schwefelsäure wurde sodann abgeraucht und das Niobpentoxyd bestimmt. Die Analysen ergaben:

Einwage	Gef. Nb	Ber. Nb für $NbCl_5$
1) 0,1356 g	0,0463 g	0,0470 g
2) 0,0984 g	0,0337 g	0,0341 g
3) 0,1148 g	0,0395 g	0,0398 g

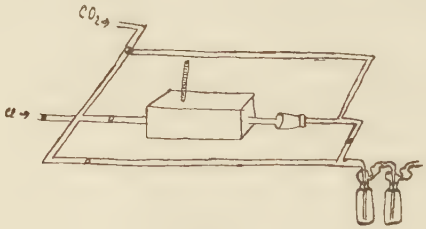
Die Vorlageflüssigkeit enthielt folgende Mengen Salzsäure:

Einwage	Gef. AgCl	ergeben Cl	Chlor ber. für $NbCl_5$
1) 0,1356 g	0,3561 g	0,0881 g	0,0887 g
2) 0,0984 g	0,2562 g	0,0634 g	0,0644 g
3) 0,1148 g	0,3000 g	0,0742 g	0,0751 g

Berechnet Nb 34,62% Cl 65,38%
Gefunden Nb 34,14% Cl 64,97%
34,25% 64,43%
34,42% 64,65%

Darstellung des Niobpentachlorids mit Chlor.

Die Darstellung des Niobpentachlorids durch Einwirkung von Chlor auf Niobpentoxyd und Kohle ist bereits von Ott durchgeführt worden. Er bediente sich eines Porzellanrohres von 1 m Länge und 30 mm lichter Weite, an welches er ein ungefähr 10 cm langes Glasrohr durch Abdichtung mit Hilfe von mit Wasserglas getränktem Asbest anschloß. Dieses Glasrohr mündete in einen 60 mm weiten und 15 cm langen Glaszylinder, welcher als Vorlage für das übergehende Niobpentachlorid diente. An das andere Ende des Porzellanrohres ist ein Chlorentwicklungsapparat und eine Kohlensäurebombe so angeschlossen, daß abwechselnd Chlor und Kohlendioxyd durch das Rohr geleitet werden kann. Wir nahmen ein weites etwa 50 cm langes Verbrennungsrohr, an das durch Gummidichtung ein Glassintertiegel angesetzt war. An dem Tiegel waren, wie aus Figur 1 ersichtlich, zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure angeschlossen um von außen kommende Feuchtigkeit fernzuhalten.



Figur I.

Durch diese Versuchsanordnung wurde erreicht, daß der Chlorstrom das Rohr nicht zu schnell passierte, und daß das Chlor unter einem gelinden Druck mit dem Niobpentoxyd zusammengebracht wurde. Ferner erwies sich als unbedingt erforderlich, für beide Gase, das Chlor und die Kohlensäure, getrennte Trockenvorrichtungen zu verwenden, da sonst bei Beginn eines neuen Versuches vor dem Erhitzen der Röhre zu lange Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet werden muß, um das Chlor aus der Schwefelsäure

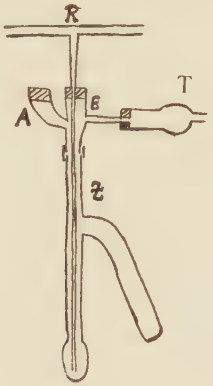
der Waschflaschen auszutreiben. Denn falls nicht alles Chor bei Beginn des Versuches beseitigt ist, würde beim Erhitzen der Röhre zwecks Beseitigung der Feuchtigkeit das noch anwesende Chlor auf Niobpentoxyd unter Bildung von Nioboxychlorid einwirken. Das Ausgangsprodukt, die käufliche Niobsäure, mischt Ott mit der vierfachen Menge Zuckerkohle und glüht im Windofen etwa zwei Stunden. Er erhielt hierbei ein Produkt, das nach St. Claire Deville[1]) aus Verbindungen des Niobs mit Kohlenstoff und Stickstoff besteht, um die Einwirkung der Kohle auf das Niobpentoxyd noch energischer zu gestalten, gaben wir zu dem Pentoxydkohlengemisch etwas Stärke, verrührten es innig mit Wasser und erhitzten das getrocknete Gemisch im geschlossenen Platintiegel im elektrischen Ofen. Nach etwa zweistündigem Erhitzen wird die Mischung im Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt. Dann vertreibt man mit einem schnellen Kohlendioxydstrom sämtliche Luft aus der Apparatur und erhitzt die Röhre in einem Verbrennungsofen, um die Feuchtigkeit zu beseitigen. Darauf läßt man das Rohr im Kohlensäurestrom erkalten und ersetzt das Kohlendioxyd durch Chlor. Nachdem etwa eine Stunde Chlor über das Reduktionsgemisch unter langsamem Ansteigen der Temperatur auf 200° geleitet ist, wird nach Ott der Chlorstrom verstärkt und die Temperatur auf etwa 350° erhöht. Durch den schnelleren Chlorstrom wird dann der Niobpentachloriddampf in die Vorlage getrieben, wo er sich verdichtet und als feines Pulver sich niederschlägt. Bei meinen Versuchen dagegen wurde das Chlor langsam bei 300—320° über das zu chlorierende Gemisch geleitet, und so bildeten sich in dem Ende des Rohres, das aus dem zur Erhitzung dienenden Asbestofen herausragte, schöne gelbliche Nadeln von Niobpentachlorid. Die Geschwindigkeit des Gasstroms darf nicht zu gering werden, da sich sonst anfänglich ein rötliches, niederes Niobchlorid bildet, das auch von Ott schon bei der Darstellung des Pentachlorids beobachtet worden ist. Es

[1]) Compt. rend. 66 (1868) 183.

hat sich als unbedingt notwendig erwiesen, das Chlor unter 200° lange genug auf das Niobpentoxydkohlegemisch einwirken zu lassen, da bei etwa 240° die Bildung des Nioboxychlorids beginnt und die Bildung des Pentachlorids dann ganz unterbleiben kann. Etwa in geringen Mengen entstandenes Nioboxychlorid, welches in der Glasröhre einige Zentimeter vor dem Niobpentachlorid sich niederschlug, wurde im Chlorstrom auf etwa 300° erhitzt und so auch in das Pentahalogenid übergeführt. Nach dem Erkalten der Röhre wird der Chlorstrom durch Kohlendioxyd ersetzt. Die an der oberen Wand der Glasröhre hängenden Nadeln werden durch Klopfen in ein untergeschobenes Glasschiffchen gebracht, um dann unter stetem Durchleiten eines kräftigen Kohlendioxydstromes in ein mit Gummischlauch angeschlossenes, weites, etwa 25 cm langes Glasrohr gezogen. Hierauf läßt man Kohlendioxyd im Gegensinne durchströmen. Das Glasrohr mit dem Schiffchen wird sodann von dem Verbrennungsrohr getrennt und verschlossen. Man hat nun das Niobpentachlorid in einem an beiden Enden durch Glashähne verschlossenem Rohre in indifferenter Kohlendioxydatmosphäre und kann es hierin leicht wiegen und ohne die Gefahr der Zersetzung durch Luft oder Feuchtigkeit in einem zweiten Gefäß zur Umsetzung bringen. Ott gebrauchte bei seiner Methode zur Darstellung des Niobpentachlorids ein Porzellanrohr, da nach seiner Angabe Verbrennungsröhren auch bei vorsichtigem Erhitzen leicht springen, und sich auch keine großen Mengen Niobpentoxyd in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre zur Umsetzung bringen lassen, da ein Drittel der Röhre leer bleiben muß. Wir griffen indessen zu den schon von Rose verwandten Glasröhren zurück, zumal sich nach unserer Versuchsanordnung das Niobpentachlorid im Glasrohr selbst niederschlug, und es dadurch ermöglicht wurde, die Bildung des Pentachlorids des Niobs beobachten zu können. Ein Zerspringen der Röhre wurde bei keinem Versuch beobachtet, auch ließen sich hinreichende Mengen Niobpentachlorid auf diese Weise darstellen.

Einwirkung von Ammoniak auf Niobpentachlorid.

Die Umsetzung zwischen Niobpentachlorid und Ammoniak suchte man dadurch herbeizuführen, daß man das Chlorid in flüssiges Ammoniak eintrug. Dazu diente der in Figur 2 dargestellte Apparat.



Figur II.

Das Zweischenkelrohr Z ist durch einen weiten Gummischlauch mit dem Einfüllrohr E verbunden. Das Einfüllrohr trägt einen seitlichen Ansatz A zum Einwerfen der Substanz. Durch das Rohr T können Gase aus der Apparatur entweichen. Durch einen Stopfen ist an das Rohr E ein T-Stück R angesetzt, das kapillar ausgezogen bis auf den Boden des Rohres Z reicht. Durch die beiden anderen Schenkel kann Stickstoff oder Ammoniak zugeführt werden. Bei Beginn des Versuches verdrängt man zunächst durch einen Stickstoffstrom die atmosphärische Luft und leitet darauf Ammoniak, das durch Kondensation über Natrium getrocknet ist, in die Röhre Z ein, wo es durch Kühlung mit Aether-Kohlensäure-Gemisch kondensiert wird. Ist eine ausreichende Menge, etwa 7 ccm, in dem Rohr Z kondensiert, so wird durch den Ansatz A das Niobpentachlorid eingetragen, während gleichzeitig ein Strom von Stickstoff den Apparat durchläuft. Nach dem

Eintragen des Pentachlorids wird das Rohr Z vom Einfüllrohr gelöst und sofort zugeschmolzen. Während der ganzen Operation ist darauf zu achten, daß die atmosphärische Luft und Feuchtigkeit ferngehalten wird. Das Eindringen von Luft oder Feuchtigkeit in das Rohr Z ist sofort daran zu erkennen, daß das kondensierte Ammoniak mit dem Niobpentachlorid eine schöne gelbe Flüssigkeit bildet, aus der ein gelblichweißer Körper ausfällt. Ist es aber gelungen, das Rohr Z unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zuzuschmelzen, dann färben sich die Pentachloridkristalle zunächst giftgrün, nach einiger Zeit dunkelgelb und schließlich entsteht eine dunkelbraune Lösung, aus welcher dunkelbraune Kriställchen sich absetzen, die mit viel Ammoniak in Lösung gehen. Bei einigen Ansätzen wurde wenig Ammoniak kondensiert und hierbei zeigte sich, daß ein Gemisch eines weißen und eines dunkelbraunen Körpers erhalten wurde. Nach dem Oeffnen der Röhre wurde im Vakuum alles Ammoniak vorsichtig verdampft Der Rückstand setzt sich dem äußeren Aussehen nach aus zwei Bestandteilen zusammen, von denen der eine dunkel gefärbt erscheint, während der andere aus weißen Kristallen besteht, die sich später als Ammoniumchlorid erwiesen. Zur Trennung dieser Bestandteile wurde der Rückstand mit den verschiedensten Lösungsmitteln behandelt, wobei sich zeigte, daß beide Bestandteile in organischen Lösungsmitteln gleichmäßig unlöslich waren. Die Anwendung von Wasser verbot sich, da schon die Luftfeuchtigkeit die Zersetzung des braunen Anteils herbeiführte. Auch Versuche, die beiden Stoffe etwa durch verschiedene Flüchtigkeit zu scheiden, waren vergeblich. Zwar ist das Ammonchlorid leichter flüchtig als der braune Körper, aber es verflüchtigt sich jedoch erst bei einer Temperatur, bei der der braune Bestandteil Veränderung erleidet. Erhitzt man nämlich auf etwas höhere Temperatur, so färbt sich der braune Körper schwarz, während gleichzeitig ein Teil des Ammonchlorids wegsublimiert. Aus dem schwarz ge-

wordenen Rückstand ließen sich die letzten Reste von Ammonchlorid durch Wasser beseitigen, da das schwarze Produkt gegen Wasser sich beständig zeigte. Durch Natronlauge wird es nicht zersetzt, dagegen löst es sich in konz. Schwefelsäure. Beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd bleibt das schwarze Produkt völlig unverändert, während es beim Erhitzen an der Luft sofort unter Bildung von Niobpentoxyd verbrennt.

Dieses Verhalten sowie die Umsetzung mit konz. Schwefelsäure diente als Grundlage für die Methoden zur analytischen Bestimmung. Zur Bestimmung des Niobgehaltes glühte man gewogene Substanzmengen an der Luft.

0,1062 g Sbst.: 0,104 g Nb_2O_5 = 0,0728 g Nb

0,0858 g Sbst.: 0,0842 g Nb_2O_5 = 0,0590 g Nb

Zur Kontrolle löste man gewogene Mengen des schwarzen Pulvers in heißer konz. Schwefelsäure, rauchte die Schwefelsäure ab und schloß den Rückstand mit Aetzkali auf. Aus der in Wasser gelösten Schmelze wurde das Niob mit Ammonformiat ausgefällt. Den Niederschlag wusch man nach dem Filtrieren mit ammonformiathaltigem Wasser aus und verglühte ihn im elektrischen Ofen zu Niobpentoxyd. Die Analysen ergaben:

0,1541 g Sbst.: 0,1506 g Nb_2O_5 = 0,1054 g Nb

0,1336 g Sbst.: 0,1308 g Nb_2O_5 = 0,0916 g Nb

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde nach der Methode von Kjeldahl ausgeführt. Die eingewogene schwarze Substanz löste man unter wiederholtem Aufsieden in konz. Schwefelsäure und destillierte nach der Neutralisation mit Natronlauge das Ammoniak in der üblichen Weise ab.

0,0798 g Sbst.: 4,1 ccm 1/10 HCl Lösung (F = 1,006) ergaben 6,9 mg NH_3 = 5,73 mg N.

Nimmt man an, daß das schwarze Pulver ein Gemisch des Nitrides Nb_3N_5 und des Niobpentoxyds ist, so läßt sich für das Präparat folgende Zusammensetzung errechnen:

0,1541 g Sbst. erg. 0,1054 g Nb u. 0,0011 g N

Zu diesem Stickstoffgehalt gehört Nb nach Nb_3N_5 = 0,0444 g.

Es verbleiben von der Einwage an Niob 0,0610 g. Hierzu gehören nach Nb_2O_5 = 0,0261 g O.

Errechnetes Nb_3N_5 = 0,0554 g = 35,97 %.
„ Nb_2O_5 = 0,0871 g = 56,55 %.

Zusammen 0,1426 g = 92,52 %.

Für die restlichen 7,48 % kann noch keine Erklärung gegeben werden.

Darstellung des Einwirkungsproduktes von Anthranol auf Niobpentachlorid.

$Nb(OC_{14}H_9)_2Cl_3$

Zu einer klaren Lösung des Niobpentachlorids in Schwefelkohlenstoff gibt man eine Lösung von überschüssigem Anthranol in Schwefelkohlenstoff tropfenweise zu. Der anfänglich bräunliche Niederschlag färbt sich bald dunkelgrün. Etwa eine halbe Stunde nach Einwirkung der Anthranollösung filtriet man unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff aus. Im Vakuum wird der noch anhaftende Schwefelkohlenstoff abgesaugt. Der Körper ist in einer Atmosphäre von trockener Luft ziemlich lange haltbar und beginnt erst nach einigen Wochen sich augenscheinlich unter Entfärbung zu zersetzen. Die erhaltenen Analysenwerte stimmen mit denen von Funk und Niederländer genügend überein.

0,1652 g Sbst.: 0,0373 g Nb_2O_5 u. 0,121 g AgCl
0,0682 g Sbst.: 0,1429 g CO_2 u. 0,020 g H_2O
Theorie % Nb 15,95; Cl 18,15; C 57,43; H 3,10
Gefunden % Nb 15,82; Cl 18,12; C 57,18; H 3,28.

Bildung des Reaktionsproduktes von Phenol und Niobpentachlorid.

$Nb(OC_6H_5)_4Cl$

Festes Niobpentachlorid wird zu einer Lösung von Phenol in Schwefelkohlenstoff gebracht, und bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung auf dem Wasserbad erwärmt.

Dann wird filtriert und nach dem Abdestillieren des größten Teils des Schwefelkohlenstoffs beginnt sich ein orangegefärbter Körper auszuscheiden. Man läßt nun abkühlen und saugt die Substanz ab, die sich inzwischen in großen Mengen abgeschieden hat. Dann wird der Niederschlag solange mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, bis dieser fast farblos durchs Filter läuft. Im Vakuum wird der anhaftende Schwefelkohlenwasserstoff beseitigt. Der zuerst ausfallende gelbe Körper, der als ein Zwischenprodukt anzusehen sein dürfte, wurde ebenfalls analysiert. Er enthielt Chlor, Niob, Kohlenstoff und Wasserstoff. Eine Formel ließ sich für ihn nicht aufbringen, da die Analysen wechselnde Mengen der einzelnen Elemente ergaben.

Darstellung des Einwirkungsproduktes von β-Naphtol auf Niobpentachlorid.

$Nb(OC_{10}H_7)_3Cl_2$

Am leichtesten darstellbar und am beständigsten erwies sich das Reaktionsprodukt einer filtrierten Lösung des Niobpentachlorids und einer in Schwefelkohlenstoff gelösten überschüssigen Menge von β-Naphtol. Die anfänglich tiefdunkle Farbe beginnt bei genügenden Portionen Niobpentachlorid als kristallinischer Niederschlag sich abzusetzen. Nachdem die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten gestanden hat, wäscht man den auf einem Filter gesammelten roten Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff aus. Läuft der Schwefelkohlenstoff farblos durch das Filter, dann wird der an dem Präparat mechanisch anhaftende Schwefelkohlenstoff im Vakuum abgesaugt. Die Analysen ergaben folgende Werte:

0,0980 g Sbst.: 0,0330 g Nb_2O_5 u. 0,0473 g AgCl
0,0710 g Sbst.: 0,1575 g CO_2 u. 0,0238 g H_2O
Ber. % Nb 15,76; Cl 11,95; C 60,67; H 3,57.
Gef. % Nb 16,4; Cl 11,83; C 60,5; H 3,75.

Verhalten von $Nb(OC_{14}H_9)_2Cl_3$; $Nb(OC_6H_5)_4Cl$. $Nb(OC_{10}H_7)_3Cl_2$ gegen wasserfreies Ammoniak.

Ueber die Reaktionsprodukte von Niobpentachlorid mit Phenol, Anthranol und β-Naphtol wurde in einem Zweischenkelrohr trockenes Ammoniak kondensiert. Nach tagelangem Stehen der Röhren wurden dieselben geöffnet und das Ammoniak abgedunstet. Die nähere Untersuchung der Körper zeigte, daß ein Austausch des Chlors gegen die Aminogruppe nicht stattgefunden hat. Die Präparate erweisen sich also beständig gegen wasserfreies kondensiertes Ammoniak.

Einwirkung aliphatischer Amine auf Niobpentachlorid.

Als Vertreter der tertiären Amine brachte man Trimethylamin mit Niobpentachlorid zusammen. Ca. 3 g Amin wurden in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst und zu der Lösung Niobpentachlorid in Kristallen zugegeben. Es trat Auflösung des Pentachlorids ein, und es erfolgte keine Kristallabscheidung. Beim Eindunsten hinterblieb Niobpentoxyd, das durch die Zersetzung des unverändert gebliebenen Chlorids an der Luft entstanden war. Von den sekundären aliphatischen Aminen wurde Diamylamin auf Niobpentachlorid einwirken lassen. Zu einer Lösung von Niobpentachlorid in trockenem Aether wurde etwas mehr wie die berechnete doppelte Menge Diamylamin zugegeben. Der feine Niederschlag wurde, nachdem er sich abgesetzt hatte, durch Dekantieren und nach dem Filtrieren durch Auswaschen mit Aether von evtl. beigemengtem salzsaurem Amylamin befreit. Die Analysen ergaben die Summenformel:

$Nb\ (Cl_{10}H_{22}N)_4Cl$.

0,1419 g Sbst.: 0,3166 g CO_2 u. 0,1555 g H_2O

0,1556 g Sbst.: 0,3606 g CO_2 u. 0,1730 g H_2O

0,0664 g Sbst. ergaben 4,4 ccm N (T 20° red. Bar. 753 mm).

Zur Bestimmung des Niob- und Chlorgehaltes wurde eine eingewogene Menge des Umsetzungsproduktes in konz. Schwefelsäure gelöst und die Salzsäure in reine Natronlauge

überdestilliert. Die Analysen ergaben für Niob folgende Werte:

0,1015 g Sbst.: 0,0125 g Nb_2O_5 = 0,0088 g Nb
0,135 g „ 0,0148 g „ = 0,0104 g Nb

In der Vorlage wurde, nachdem die Flüssigkeit mit konz. Salpetersäure neutralisiert war, die überdestillierte Salzsäure mit Silbernitrat niedergeschlagen. Die Analysenwerte für den Chlorwasserstoff waren folgende:

0,1015 g Sbst.: 0,0209 g AgCl = 0,0052 g Cl
0,1350 g „ : 0,0289 g „ = 0,0053 g Cl

Ber. % C 63,69; H 11,76; N 7,41; Nb 12,4; Cl 4,7
Gef. % C 63,2; H 12,19; N 7,43; Nb 11,0; Cl 5,3.

Die erhaltenen Werte stimmen mit der Formel $Nb(C_{10}H_{22}N)_4Cl$ hinreichend überein.

Aus der Reihe der primären aliphatischen Amine wurden Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Butylamin mit Niobpentachlorid zusammengebracht. Es wurde hier in absoluter alkoholischer Lösung gearbeitet. Da die salzsauren Salze dieser Amine ebenso wie die entsprechenden Niobaminsalze auch in Aether unlöslich waren, konnte durch Anwendung von Aether als Lösungsmittel keine Trennung erzielt werden. Nachdem der Versuch durch allmähliche Ausfällung mit Aether aus der alkoholischen Lösung fehlgeschlagen war, wurde das Gemisch mit Acetylchlorid behandelt in der Erwartung, daß dadurch Verbindungen erhalten werden könnten, bei denen eine Trennung durch Umkristallisieren möglich sei. Leider ließ sich auch anf diesem Wege eine Trennung der beiden Produkte nicht erreichen. Daß es sich um ein Gemisch handelte, konnte durch eine mikroskopische Untersuchung bewiesen werden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aether aus Alkohol ausgefällt und unter dem Miskroskop betrachtet. Der eine Teil des Gemisches war doppelbrechend, während der andere Teil amorph zu sein schien. Auch nach mehrmaligem Umfällen zeigte sich dasselbe Bild.

Einwirkung aromatischer Amine auf Niobpentachlorid.

Diphenylamin wurde in einer Lösung von absolutem Alkohol mit der doppelten berechneten Menge Niobpentachlorid unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit zusammengebracht. Es war keine Reaktion zu erkennen. Läßt man die wasserfreie Lösung einige Zeit an trockener Luft stehen, so fällt ein dunkles, grünlichgraues Produkt aus, das jedoch kein Niob enthielt und deshalb nicht näher untersucht wurde. Außerdem wird das Niobpentachlorid beim Oeffnen der Bombe augenscheinlich durch den Luftsauerstoff in Oxychlorid und bei Gegenwart von Feuchtigkeit in Niobsäure übergeführt, da von der Oberfläche der Flüssigkeit her ein weißer Niederschlag sich abscheidet.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie beim Diphenylamin zeigten Anilin und Pyridin ähnliches Verhalten. Hier scheidet sich, wenn die Flüssigkeit mit Luft in Berührung kommt, ein rein weißer Niederschlag aus, der aus Niobsäure einerseits und einem niobfreien nicht weiter untersuchten Produkt besteht.

β-Naphtylamin bildet mit einer Lösung von Niobpentachlorid in absolut alkoholischer Lösung einen braunen Körper, der sehr unbeständig ist und nach kurzer Zeit in Niobsäure und ein tief rotviolettes niobfreies Produkt zerfällt.

Einwirkung von Ammoniak auf das Reaktionsprodukt aus Niobpentachlorid und Diamylamin.

$Nb(C_{10}H_{22}N)_4Cl$.

Ueber den aus Niobpentachlorid und Diamylamin erhaltenen Körper wird in einem Zweischenkelrohr unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit trocknes Ammoniak kondensiert. Die zugeschmolzene Röhre wird einige Tage sich selbst überlassen, wobei keine Veränderung zu bemerken war. Gießt man das flüssige Ammoniak durch Neigen der Röhre vom Salz in den zweiten Schenkel ab und destilliert dann zurück, so bleibt in dem zweiten Schenkel ein Rückstand.

Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation läßt sich schließlich der ganze Inhalt des ersten Schenkels in Lösung bringen. Nach dem Oeffnen des Zweischenkelrohres und dem Abdunsten des Ammoniaks hinterbleibt das Ausgangsmaterial unverändert. Es hat sich somit zwar in Ammoniak gelöst, eine Umsetzung des restlichen Chloratoms mit Ammoniak hat jedoch nicht stattgefunden.

Einwirkung von Ammoniak auf $NbCl_5, 6C_5H_{11}N$.

Zunächst wurde zu einer möglichst konzentrierten Lösung von Niobpentachlorid in absolutem Alkohol Piperidin zugegeben. Es fällt ein dicker weißer Niederschlag aus. Nach dem Absaugen des kristallinischen Salzes wird der entstandene Körper mit etwas Alkohol gewaschen. Sodann preßt man den Niederschlag auf Fließpapier und trocknet über Chlorcalcium im Vakuum. Es ist darauf zu achten, daß nur eine vollkommen von Niobpentoxyd freie Lösung von Niobpentachlorid zur Umsetzung benutzt wird, da wie schon Renz[1]) zeigte, kein geeignetes Lösungsmittel für den Additionskörper vorhanden ist, so daß er nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden kann.

Dieses Präparat wurde in einem Zweischenkelrohr unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit kondensiertem Ammoniak, das über Natrium getrocknet war, zur Umsetzung gebracht. Nach dem Zuschmelzen der Röhren konnte durch Abgießen des flüssigen Ammoniaks in den anderen Schenkel der Röhre und durch Rückdestillation ein weißes Produkt extrahiert werden. Nach 20- bis 30maligem Abgießen und Ueberdestillieren öffnete man vorsichtig die Röhre und schmolz den Schenkel, indem sich das in flüssigem Ammoniak gelöste Präparat befand, ab. Nach dem Abdunsten des Ammoniaks von dem unlöslich geblie-

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 36 (1903) 103. J. Am. Chem. Soc. 27 (1905) 1395.

benen Rückstand erwärmte man diesen im Vakuum. Es entstand dabei das gleiche Gemisch von Niobnitrid und Niobpentoxyd, das beim Erhitzen des Reaktionsproduktes aus Niobchlorid und Ammoniak sich gebildet hatte. Die Untersuchung des mit flüssigem Ammoniak extrahierten Körpers ergab, daß ein Teil der Substanz mit absolutem Alkohol zu isolieren war. Der Rückstand war Ammonchlorid, während das im Alkohol gelöste Präparat nach dem Abdunsten des Alkohols mit Pikrinsäure als das Pikrat des Piperidins identifiziert werden konnte. Es war somit das Piperidin-Additionsprodukt gespalten worden, und das Ammoniak hatte sich mit dem freigewordenen Pentachlorid in der gleichen Weise umgesetzt wie bei der früher beschriebenen direkten Einwirkung von Ammoniak auf das Niobpentachlorid.

0,1 g des schwarzen Produktes wurden in siedender konz. Schwefelsäure gelöst und das Niob durch Ammonformiat niedergeschlagen. Die Analysen ergaben für den Niobgehalt folgende Werte:

0,1056 g Sbst.: 0,1032 g Nb_2O_5 =0,0722 g Nb
= 68,38% Niob.

Zur Stickstoffbestimmung wurde nach dem Auflösen einer bestimmten Menge der schwarzen Substanz eine Kjeldahl-Bestimmung ausgeführt.

0,1044 g Einwage = 5 ccm $^1/_{10}$ HCl Lös. (F=1,006)
= 8,3 mg NH_3 = 6,98 mg N.

Nimmt man nun auch hier an, daß der schwarze Körper aus dem Niobnitrid Nb_3N_5 und aus Niobpentoxyd besteht, so läßt sich folgende Zusammensetzung der schwarzen Substanz errechnen:

0,1056 g Einwage: 0,0722 g Nb u. 7,063 mg N.

Zu diesem Stickstoffgehalt gehört Niob nach Nb_3N_5 = 28,27 mg.

Es bleiben von der Einwage noch an Niob = 43,94 mg.
Hierzu gehören nach Nb_2O_5 = 18,8 mgO.

Ber. an Nb_3N_5	= 35,333 mg	=	33,46%.
Ber. an Nb_2O_5	= 62,74 mg	=	59,41%.
Zusammen	= 98,073 mg	=	92,87%.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Chemischen Institut der Universität Marburg in der Zeit vom November 1926 bis November 1928 ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. Strecker, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für die vielseitigen Anregungen und die jederzeit bereitwilligst erteilte Unterstützung mit Rat und Tat zu großem Dank verpflichtet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers für das jederzeit bewiesene Wohlwollen und die interessierte Anteilnahme an meinem Studium sowie an vorliegender Arbeit meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 10. November 1901 wurde ich, *Wilhelm Klös,* in Friedberg (Hessen) als Sohn des Turnoberlehrers *Johannes Klös* und seiner Ehefrau *Emilie* geb. *Lang,* geboren. Ich besitze die hessische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1908 bis Ostern 1910 besuchte ich die Stadtschule zu Friedberg, von Ostern 1910 bis Ostern 1911 die Vorschule der Augustinerschule zu Friedberg und von Ostern 1911 bis 1922 das dortige Gymnasium, wo ich Ostern 1922 das Reifezeugnis erhielt.

Ich studierte zwei Semester Chemie an der Universität zu Frankfurt und ging dann Sommersemester 1923 an die Philipps-Universität zu Marburg, wo ich am 20. 2. 1925 das erste Verbandsexamen bestand. Das zweite Verbandsexamen verbunden mit Prüfung in physikalischer Chemie bestand ich am 3. November 1926.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

Anschütz, v. Auwers, v. Braun, Grüneisen, Krollpfeiffer, Lorenz, Mayer, Nacken, Schaefer, Speyer, Strecker, Thiel, Troeltsch, Wachsmuth und *Weigel.*